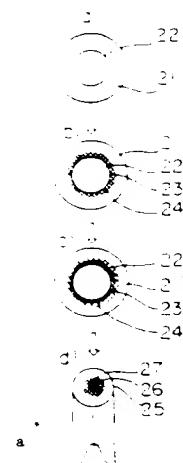


54) MANUFACTURE OF LIGHT TRANSMISSION GLASS

(11) Kokai No. 54-134134 (43) 10.18.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-41642 (22) 4.7.1978
 (71) NIPPON DENSHIN DENWA KOSHA(1) (72) TAKAO EDAHIRO(4)
 (52) JPC: 42E1;104A0
 (51) Int. Cl². C03B37 00 G02B5 14

PURPOSE: To obtain a material preform for the title glass fibers having a high strength, and slight light transmission loss and strain, from a silica doped with nitrogen (or other oxide).

CONSTITUTION: The inside 22 of the porous glass tube 21 comprising the atmosphere of an NH₃-containing gas is heated to produce nascent nitrogen, which is reacted with the porous inner surface of the tube 21 to form glass doped with nitrogen. The content of SiO_xN_y(S) on the pore surfaces of the tube 21 decreases with increasing distance from the surface; the part 23 with a high S content, and the part 24 with a low S content. The porous glass tube is heated in the vacuum or atmosphere of an inert gas at a high temperature to fill the pores, forming a transparent glass tube. The resulting tube is mounted on a lathe and heated at a higher temperature while being rotated to form a rod free from the hole 22'. A self-convergent preform having a refractive index which is the highest at the center and decreases toward the outer periphery.



a: amount of doped N

54) SUSPENSION OF OPERATION OF COKE OVEN WITHOUT COOLING

(11) Kokai No. 54-134701 (43) 10.19.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-41735 (22) 4.11.1978
 (71) SHIN NIPPON SEITETSU K.K. (72) KAZUHIRO IEKO(3)
 (52) JPC: 17A31
 (51) Int. Cl². C10B57 00

PURPOSE: To enable the suspension of coke oven operation with minimum heat consumption, without damaging the oven, by maintaining the lowest temperature of the upper part of the combustion chamber and that of the regenerator to specific values, and controlling the combustion to minimize the temperature fluctuation.

CONSTITUTION: The temperatures of the combustion chamber and the upper part of the regenerator are maintained to $\geq 800^{\circ}\text{C}$ and $\geq 700^{\circ}\text{C}$, respectively. The combustion chambers in a row are partially operated with short flame, and the temperature distribution in the chamber is uniformized. Heat insulation means are applied to the charging hole lids of the carbonization chamber, the basement of the ascension pipe and the end doors of the oven. The pressure in the carbonization chamber is kept positive by introducing an inert gas into the chamber to prevent the burning of carbon and the damage of refractory brick caused by joint-failure of brick, and to minimize the heat dissipation. The flow of the air for combustion and that of the exhaust gas are separately controlled to attain uniform heat flow throughout the regenerators.

54) PREPARATION OF METALLURGICAL COKE

(11) Kokai No. 54-134702 (43) 10.19.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-41802 (22) 4.11.1978
 (71) SHIN NIPPON SEITETSU K.K. (72) KOUJIROU KOJIMA(1)
 (52) JPC: 17A31
 (51) Int. Cl². C10B57 00

PURPOSE: To prepare metallurgical coke having low permeation index, by carbonizing a mixed coal having balanced cold strength and strength after gasification, in a conventional chamber oven.

CONSTITUTION: Several kinds of raw coal are mixed to get a mixed coal having an inert content of 25~35%, a content of vitrinite having a reflectivity of 1.10~1.50 of $\leq 35\%$, and an index obtained by multiplying the ash content and the basicity of ash (B-index) of ≤ 1.5 . The mixed coal is carbonized in a conventional coke oven to obtain high quality metallurgical coke having a cold strength (JIS drum strength DI₅₀) of ≤ 82.5 , and the strength after CO₂ gasification reaction (CRS) of ≤ 50 .

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-134702

⑬Int. Cl.²
C 10 B 57/00

識別記号 ⑭日本分類
17 A 311

⑮内整理番号 ⑯公開 昭和54年(1979)10月19日
6946-4H

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭製鉄用コークスの製造法

⑮特 願 昭53-41802
⑯出 願 昭53(1978)4月11日
⑰發明者 小島鴻次郎
国立市東2丁目12の19

⑱發明者 桜井義久

横浜市旭区川島町1969

⑲出願人 新日本製鉄株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6
番3号
⑳代理人 弁理士 大関和夫

明細書

1. 発明の名称

製鉄用コークスの製造法

2. 特許請求の範囲

多種取扱炭を混合して通常の窯式コークス炉により製鉄用コークスを製造する際、混合した原料炭のイナート含有量が25～35%、ビトリニットの反射率1.10～1.50の部分が35%以上、灰分量と灰分の堆積度を兼じた指数(3指數)が1.5以下となるように混合して製造したコークスの冷間強度(JISドラム強度)DI₁₀¹⁰が82.5以上、00₂による反応後強度(OHS)が50以上の強度を有するよう取扱炭を配合することを特徴とする製鉄用コークスの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は多品種の取扱炭を混合して良質の製鉄用コークスを製造する方法に関するものである。従来、高炉用コークスの特性値として冷間強度(JISドラム強度)が重視され操作が管理されてきた。そのためコークスの冷間強度を高めるた

めの方法は從来から非常に多くの方法が検討されかつ実施されている。例えばその一つの方法として石炭組織分析によるイナート含有量とビトリニットの反射率分布から冷間強度を計算する方法がある。この方法による取扱炭の配合割合によれば、LV(低揮発分)強粘結炭は、そのビトリニットの反射率(R_n)が1.5～1.8で、しかもイナート量は20%以下であるため少量の添加によっても著しく強度を向上させる効果があることが知られており、広く適用されているが、LV強粘結炭は資源的に供給量に限界があり、しかも高価である。従つて大量に使用することはできない。

またビトリニットの反射率(R_n)が1.1～1.5の準強粘結炭の中にも、各單味炭のコークス強度は強粘結炭に準ずる強度が得られるものもあるが、一般にイナート含有量が多いために撓動性が低く、他の炭種との混合性が悪いことと、イナート量が25%以上になると混合炭のコークス強度が低下する傾向にあるため使用量は制限されている。このようにコークスの冷間強度は、製鉄用コークス

の特性を決定する要因として極めて重要なが、近年の大盛高炉の操業に対しては冷間強度のみでなく、CO₂によるカス化反応後の強度も重要な因子であることが認められてきた。

ところで、この反応装置(ORSと略す)は次のように定義される。すなわちコータスを次の条件によりガス化する小試験装置により一定時間反応させた後に取出し、蓋離してエアラム試験を行つたとき熟化しない量をORSと称する。

力波化反應條件

ガス組成(質量)	CO ₂ 100% (54m ³)
反応温度	1100°C
反応時間	2時間
反応容器	ステンレス鋼 75ℓ
試料粒度(目)	20±1=200μ
反応装置構成(1番ドラム試験)	
試料	上皿ガス化反応コーカス
ドラム容器	1型(700×130φ)
回転法	600 rev 20 rpm
指標表示	+10±5(対換試験 錠込み量)

クスの強度を示す指標であるのに対し OBB は高温部分（シャフト下部よりボンネット部）での強度を示すもので両特性値とも高炉操業に対して重要である。本発明にこのような高炉用コーキスに要求されている上記 2 つの特性値を同時に満足するよう配したものである。

以下本発明の要旨を説明する。

すず本発明者は反応後強度について種々検討した結果、コーカス回収条件が一定の場合には反応後強度は原料油中のイナント含有量エキとピトリニフトの反応率 α 。もと以下に述べるB指數の三者により決まることを見出した。

すなわち比歯数とは石炭中の灰分量と灰分中のアルカリ成分と酸性成分のモル比により導き出した指数である。石炭灰分中のアルカリ成分、すなわち K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 MnO はコ-クスの加熱性ガスに対して触媒的作用をするのに對し、酸性成分、すなわち SiO_2 、 Al_2O_3 は負触媒的な抑制作用があることは從来から知られていた。また灰分量については灰分の増加とともに

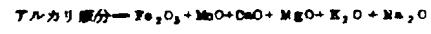
さてこのような反応後強度をある値以上に維持することが重要である具体的な例として、ある大型高炉における炉内測定抵抗値がドラム強度と同程度以上に反応後強度と密接な関係があることを第1図に示す。

との電気抵抗指數（以下と略す）が何れかの状況を示す一つの指標であつて、この値が小さい程、高炉操業状態が良好であることを示すのである。従つてこの指標を小さく維持するためにはドラム強度を高くすることと同時に ORB も高いことから宜ましいが、本発明者の知見によれば、大型高炉においては経験的に玉管は 2.35 が上限と考えられるので、ドラム強度は $DI_{\text{min}} = 82.5$, ORB = 50 が下限値となる。

しかしながら、ドラム強度とDRBの間に相関が小さく独立した特徴値として考えられていたため、両特徴値を同時に満足するような配分計画を作成することは非常に困難であつた。両特徴値ともY値と相関があるのは、冷間強度が高炉の比較的低温部部分（シャフト中段より上部）でのコ-

もに反応性の増加することも対称的には知られていた。そこで

3-灰分量×(アルカリ成分)／酸性成分(モル比)
ここで、灰の組成分析により



酸性成分 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$

として整理し、この 3 指数と石炭組成分析によるイナート量 (I_{Na}) とピトリエントの反射率 (R_o) の 3 つをパラメータとすると ORS を最も簡潔することができる出来ることを見出した。すなわち 3 つのパラメータによる次式のような 3 元 2 次方程式を設けて多くのデーターから近似式を作成した。すなわち $\text{ORS} = aR_o^2 + bI_{\text{Na}}^2 + cR_o I_{\text{Na}} + dR_o + fI_{\text{Na}} + g$

(1) 式において最小二乗法により(△……と)の10ヶの係数を決めて因式式を作成した結果、実測結果と良い相間が得られた。この関係の一例を第2図に示す。(1)式は3元2次方程式であるので多くの図示が可能であるが、この图はイナート量

一定(約20%)において、 α とORSの関係を β 指數により整理して示しているが、 β 指數が小さい程ORSは大きくなることと、 R_o が1.10~1.50の間で最大強度になることが明らかに示されている。一方冷間強度については β 指數とは関係なく α と R_o のみによって決めることができることは公知であり、通常の配合炭における DI_{15}^{100} は α を25~35%、 R_o 1.45~1.80で最大となることが知られている。

以上のように最大強度になる範囲は冷間強度と反応後強度によつてやや異なるが、本発明は両者を調和せしむるよう多種原炭種を混合して高炉用コクスを製造する方法を提供するものである。(1)式は主として单味炭の解析結果にもとづくものであるが、多種混合炭の場合には次の方法による。

混合すべき各鉱石炭の試験分析値から α を求めて、炭の分析値から β 指數を求めておくと、混合比に応じて加算平均して混合炭の α と β 指數が求まるので、(1)式を変形して次式のようとする。

$$\text{合成ORS} = \sum x_i R_i - \alpha \sum x_i R_i^2 + \beta \sum x_i R_i + \delta \quad \dots \dots \dots (2)$$

次に混合炭中のビトリニットの R_o が1.10~1.50の範囲では第2図および第4図(a)に見られるようにORSは60以上で最高になる領域であるが、冷間強度に影響を与える能力、強度指数(S.I.)ね、 R_o が1.5~1.8においては7以上であるのに對し1.10~1.50では6~7でやや低い(第4図b)。このことは混合炭の DI_{15}^{100} を82.5にするためにはS.I.を5以上にせねばならぬとすると(S.I.とは α と β から計算で求められるパラメータで公知の指數)、S.I.=7の強粘結炭なら20%ですが、S.I.=6の場合には33%必要であることを意味する。(強粘結炭以外のS.I.の平均値が4.5と仮定する)。実際には日本に入荷する原料炭の中でビトリニットの反射率が1.10~1.50の单味粘結炭中ににはイナート成分が多いためビトリニットの含有割合を計算に入れると少なくとも35%以上の配合が必要となる。

以上の事実から実際に多種原炭種の配合計画を作成するためには、 β 指數1.5以下、イナート含有量25~35%、ビトリニットの反射率1.10~1.50

を

$$X = dI + \alpha B + g \dots \dots \dots (3)$$

$$L = bI^2 + cB^2 + dIB + eI + fB + g \dots \dots \dots (4)$$

R1—各鉱石炭の平均反射率または混合炭の反射率

分布から得られた各反射率

X1—各鉱石炭の混合比または混合炭の反射率分布から得られた各反射率毎の量比

Y1—混合炭の α 、 β 指數に対応した各鉱石炭の反応後強度

このようにして得られた式から計算により得られたORSと実測値を対比すると第3図のように良い相関が得られた。

次に β 指數については、低ければ低い程ORSは高くなるが、ORS=50を下限とするならば β 指數を1.5以下に保てばよい。勿論第2図で見られるように β 指數=2であつても α が1.10~1.50の原料炭のみからコクスを製造すれば $ORS \geq 50$ にすることとは可能であるが、日本の原料炭の供給から考慮して実際的でない。したがつて β 指數1.5以下が許容される閾界値と考えることが出来る。

の部分が35%という制約条件を入れてコンピューターにより配合組合を決定する。実際には以上の制約条件以外に必要な制約条件、例えば灰分量とか硫黄含有量等の上限値を設定してL.P.(Linear Programming)計算によると便利である。

ビトリニットの反射率1.10~1.50以外の原料炭については特に制限はないが、微粘結炭が多量に含まれていて冷間強度が82.5以上化することが出来ない場合には特殊な操作法、たとえば粘結性補強剤の添加、成形炭配合、加熱炭添加法等の手段によらねばならない。

実験例

コクスの冷間強度が一定値以上($DI_{15}^{100} = 81.5$)になるような配合炭の範囲において、配合炭の試験結果を大別に変更した場合の反応性および反応後強度の変化の例を第1表に示した。またこの時の配合炭の反射率分布を自動測定法により測定した結果を第5図に示す。A配合はBV強粘結炭を多量に使用しているためBV強粘結炭の配合量が多くなっている。これに対しB配合では单味粘結

度の配合量が多くその代り HV 制貼糊膜と LV 強粘糊膜の量が少なく高強度性比膜をやや多く添加している。C 配合は両者の中間的配合となつている。この三種の配合系列の中でも C 配合は本発明によるもので、ドラム強度は類似であつても ORS には大きな差があり、不発明がすぐれていることを示している。

以上説明したように本発明は多種原料膜を用いて鋼鉄用コードスを製造する方法として初めて有用である。

第 1 表 配合試験によるコードス性状変化

	A 配合	B 配合	C 配合
HV 制貼	42	30	20
配 M' 高強度性	10	15	15
合 M' 低強度性	15	5	10
膜 L' 単強貼	20	35	45
膜 LV 強貼	10	8	5
其 其他 ⁽¹⁾	3	2	2
R = 1.10 ~ 1.50	21 %	30 %	42 %
配間のビトリニット (%)			
合 V.M.	29.5	27.8	26.4
膜イナート %	24.8	28.5	31.2
組成 Ash	8.0	9.5	8.8
3 指数	1.85	1.65	0.92
コ DI ¹⁵⁰	81.5	83.0	82.5
ダ ORS	38.6	46.5	58.5
強度	41.2	34.2	25.6

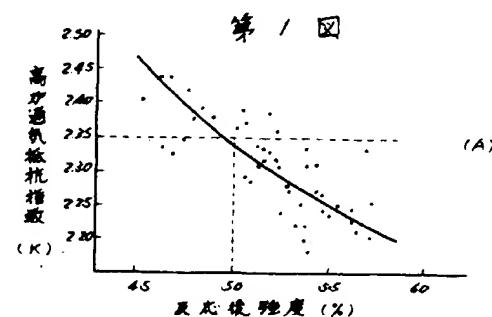
備考 (1) 其他とは P.O. または添加剤

(2) R = 1.10 ~ 1.50 の量は自動測定によるビトリニットのみの反射率百分比を示している。

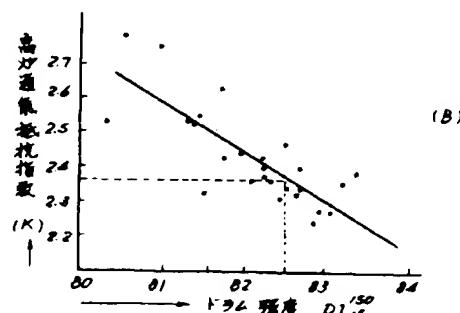
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は或る大型高炉における反応後強度(ORS)と冷間強度(DI¹⁵⁰)と高炉の送風ガス抵抗率(%)との関係をそれぞれ示した図、第 2 図は一定イナート量においてビトリニットの反射率(R₀)と反応後強度(ORS)との関係を 3 指数により区分して示した図、第 3 図は計算により求めた ORS と実測した ORS を比較して示した図、第 4 図は ORS と冷間強度指數(S.I.)をそれぞれビトリニットの反射率(R₀)との関係として示した図、第 5 図は実験例で示されている A, B, C 配合の反射率分布を自動測定によりそれぞれ図示したものである。

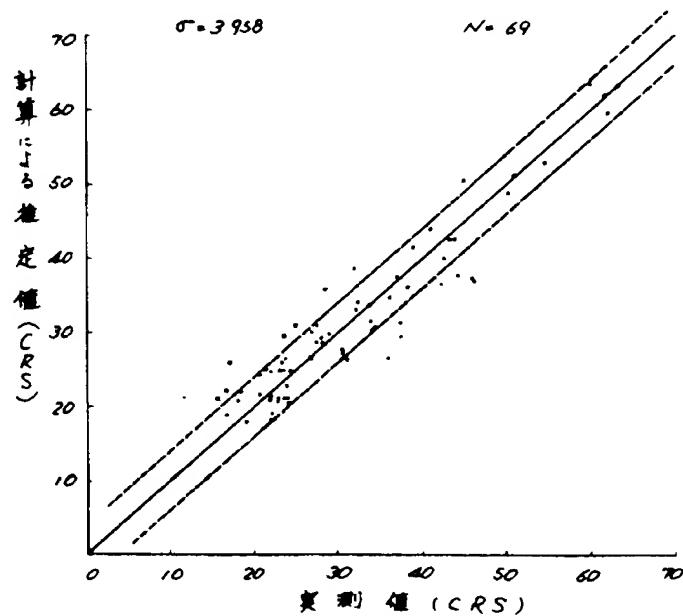
特許出願人 新日本製鐵株式会社
代理人 大國和夫



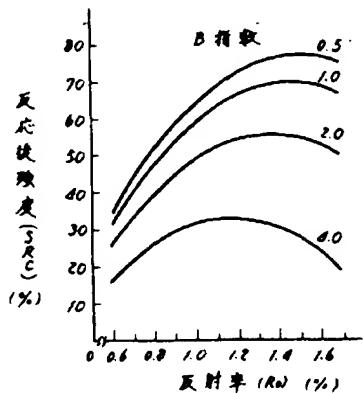
$$K = \frac{(BP)^2 - (TP)^2}{\nabla G^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} BP = \text{送風ガス圧} \\ TP = \text{炉頂ガス圧} \\ G = \text{送風ガス量} \end{array} \right.$$



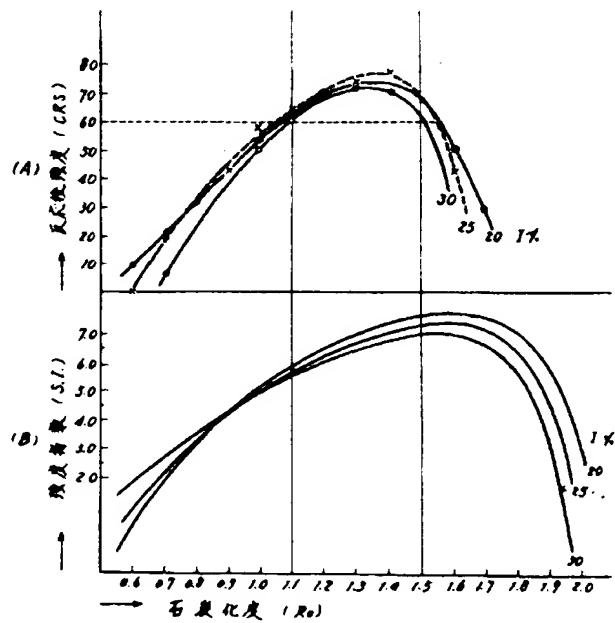
第3図



第2図



第4図



第5図

